

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 11-258220

(43)Date of publication of application : 24.09.1999

(51)Int.Cl.

G01N 30/08

G01N 1/10

G01N 1/22

G01N 30/00

(21)Application number : 10-082615

(71)Applicant : GL SCIENCE INC

(22)Date of filing : 13.03.1998

(72)Inventor : TAKEI YOSHIYUKI
FURUNO MASAHIRO

(54) METHOD AND DEVICE FOR SOLID PHASE EXTRACTION

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To enable high-speed analysis and highly sensitive analysis simultaneously by flowing a sample through a hollow tube equivalent to an analyzing column, performing solid-phase extraction on a component to be analyzed heating the hollow tube quickly to subject the extracted components to thermal deposition. and introducing them into the analyzing column.

SOLUTION: A hollow tube 53 is constituted of a tube equivalent to an analyzing column in such a way that it can be quickly heated, and a stationary phase is provided in the hollow tube 53. Then a sample containing a component to be analyzed is flowed through the hollow tube 53 to perform solid-phase extraction on the component to be analyzed, and the extracted component is subjected to thermal deposition by quickly heating the hollow tube 53 to be introduced to the analyzing column. In the quick heating of the hollow tube 53, the inputting operation of heating temperature is performed at a temperature setting part 14 in advance, and current value computations are performed at a current value computing part 13. A current control device 6 is operated by the results of the computations, and current for

maintaining the hollow tube 53 at a set temperature is supplied from a power source 7. By this, it is possible to concentrate a liquid sample and gaseous sample containing the component to be analyzed into a solid phase of diameter equivalent to the analyzing column, and to eliminate the expansion of a sample band in the introduction into the analyzing column.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

03.09.2004

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平11-258220

(43)公開日 平成11年(1999)9月24日

(51)Int.Cl.⁸

識別記号

F I

G 0 1 N 30/08

G 0 1 N 30/08

G

1/10

1/10

F

1/22

1/22

L

30/00

30/00

E

審査請求 未請求 請求項の数6 F D (全 9 頁)

(21)出願番号

特願平10-82615

(71)出願人 390030188

ジーエルサイエンス株式会社

東京都新宿区西新宿6丁目22番1号

(22)出願日

平成10年(1998)3月13日

(72)発明者 武井 義之

埼玉県入間市狭山ヶ原237番地の2 ジー

エルサイエンス株式会社武蔵工場内

(72)発明者 古野 正浩

埼玉県入間市狭山ヶ原237番地の2 ジー

エルサイエンス株式会社武蔵工場内

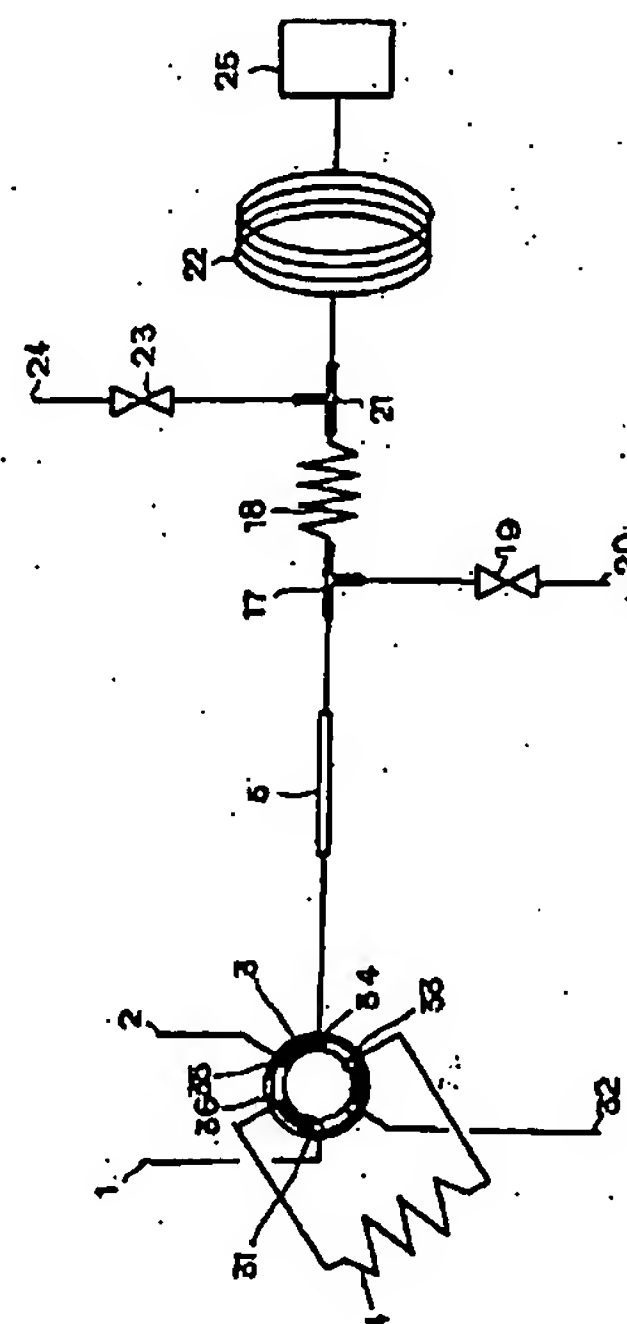
(74)代理人 弁理士 高橋 三雄 (外1名)

(54)【発明の名称】 固相抽出方法及び装置

(57)【要約】

【課題】分析対象成分を含む試料を分析カラムと同等のディメンジョンを有する固相中に濃縮し、該抽出成分を高速気化し、試料バンドの拡がりを防ぎ、高速高感度分析を行うようにする。

【解決手段】中空管を分析カラムと同等の管にて構成すると共に、該中空管に分析対象成分を含む試料を流し、分析対象成分を固相抽出し、該中空管の急速加熱により抽出成分を熱脱着させ、分析カラムへ導入する。



【特許請求の範囲】

【請求項1】中空管を分析カラムと同等の管にて構成すると共に、急速加熱可能に為す一方、該中空管内に固定相を設け、該中空管に分析対象成分を含む試料を流し、分析対象成分を固相抽出し、該中空管の急速加熱により抽出成分を熱脱着させ、分析カラムへ導入することを特徴とする固相抽出方法。

【請求項2】急速加熱可能に為す一方、該中空管内にフューズドシリカ製で内側に固定相を設けた管を設け、該管内に分析対象成分を含む試料を流し、分析対象成分を固相抽出し、中空管の急速加熱により抽出成分を熱脱着させ、分析カラムへ導入することを特徴とする固相抽出方法。

【請求項3】中空管内の急速加熱は、室温からの昇温が17℃/秒以上で200℃/秒以下であることを特徴とする請求項1又は2に記載の固相抽出方法。

【請求項4】中空管を分析カラムと同等の管にて形成すると共に、急速加熱可能な構成を施し、該中空管を分析カラムに連通させる一方、該中空管内に固相抽出部分を設置自在としたことを特徴とする固相抽出装置。

【請求項5】中空管を急速加熱の出来る加熱装置にて急速加熱の出来る装置として構成すると共に、該中空管内にフューズドシリカ製の管を収納させる一方、該管に固相抽出部分を設置自在としたことを特徴とする固相抽出装置。

【請求項6】中空管は温度により電気抵抗の変化を有する金属にて構成したことを特徴とする請求項4又は5に記載の固相抽出装置。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、液体、気体試料を固相抽出する方法に関し、特に固相抽出された成分を分析カラムへ導入する方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】現在、固相抽出の分野では、カートリッジタイプ、フィルムタイプのものが広く知られており、濃縮された成分は抽出液で溶出させ、その一部分をシリンジにてガスクロマトグラフに導入して分析を行っている。導入方法は、スプリットインジェクション、スプリットレスインジェクション、オンカラムインジェクションが一般的である。このシリンジを使用するインジェクション方法は、固相で濃縮した成分を全量分析することができないので、濃縮してようやく分析感度が得られるような成分に関しては不向きである。

【0003】又、最近100μl程度の液体試料中の分析対象成分をキャピラリーカラムに導入することを目的としたPTVインジェクションが発表されている。(HRCV vol. 1969-79, 199)これは、液体試料中の溶媒成分のみを気化させ、分析対象となる成分をPTV注入口内に保持し、溶媒成分の排出後、分析対象

成分をキャピラリーカラムへ導入するというものである。PTV注入口を使用すれば、液体試料供給装置(液体クロマトグラフや固相抽出装置)とガスクロマトグラフをオンラインで接続することも可能である。勿論、シリンジを使用した100μl程度の液体試料導入も可能である。然し、キャピラリーカラムへの試料導入時のPTV注入口の加熱速度が遅いため、比較的沸点の低い成分に関して、サンプルバンドが広がるという問題がある。

- 10 【0004】固相抽出した成分の全量をガスクロマトグラフに導入する方法として最近注目されている方法が「固相マイクロ抽出(SPME)」である。(特開平5-506715)これは、ファイバーの表面にキャピラリーカラムで使用される液相をコーティングした構造をしており、固相抽出の原理はサンプルの気液平衡や液液平衡を利用してファイバー表面の液相内に成分を保持させるというものである。保持された成分は、ガスクロマトグラフの既存の注入口に挿入し、加熱脱着にて分析カラムに導入される。この手法は、手軽に抽出成分をガスクロマトグラフに導入できるという点で数多くの報告がされている。

- 20 【0005】然し、ファイバーを利用した固相抽出は、成分の抽出方法としては非常に画期的なものと考えられるが、ガスクロマトグラフへの導入方法に関しては難がある。即ち、ガスクロマトグラフ既存の注入口内で行うSPMEの加熱脱着は、インジェクション時における成分拡散が比較的低沸点成分で大きいので、結果的にピーク幅が広がってしまう。更に、抽出量を増大させるため、コーティングされた液相の厚みを増加した場合、成分の熱脱着速度が遅くなるので、ピーク巾が広がる等満足できる結果が得られないので、内容積の小さい専用注入口が必要である。

- 30 【0006】液相中成分の熱脱着速度を早くするため、ファイバー内にフィラメントを設置し、急速加熱を実現しようとした考え方もあるが、この加熱部分を含むファイバーの製作は極めて面倒な作業を行わなければならない。

- 40 【0007】又、SPMEで希薄な成分を分析する場合、大量抽出による大量濃縮が必要となるが、ファイバー表面への液相コーティングには限界があるので、成分濃度によっては分析が困難な場合がある。

- 【0008】更に、最近ガスクロマトグラフ用の注射器の針内面に固定相をコーティングし、液体試料又は気体試料を流し、分析対象成分を固相抽出するという技術(特開平8-94597)が提出されている。然し、これも又、既存のGC注入口での熱脱着を行うので、ピーク巾の拡がりは避けられない。

【0009】

- 50 【発明が解決しようとする課題】従来法は、分析カラムと同等なディメンジョンに固相抽出成分を保持できてい

るにもかかわらず、既存の注入口を使うため、分析カラムへの試料導入時における試料バンドが広がってしまう。又、感度を得るためにファイバー状の固相抽出部分の膜厚を増やすと固相抽出成分の熱脱着時間がかかるので、更に試料バンドが広がってしまう。この問題を解決するために、分析カラムと同等なディメンジョンを有する固相抽出部分（マイクロトラップ）を設けること、抽出した成分をキャピラリーカラムへの導入時に比較的低沸点の成分においても、急速加熱を実現し、サンプルバンドを広げずに導入する必要がある。

【0010】

【課題を解決するための手段】本発明は、固相抽出部分を中空管、所謂マイクロトラップ内に施すことで、分析カラム内部へ抽出部分を拡散させることなく導入し、更に、拡散させないためには昇温速度の高速化した加熱脱着させることにより、試料バンドの拡散を防がんとするもので、第1に中空管を分析カラムと同等の管にて構成すると共に、急速加熱可能に為す一方、該中空管内に固定相を設け、該中空管に分析対象成分を含む試料を流し、分析対象成分を固相抽出し、該中空管の急速加熱により抽出成分を熱脱着させ、分析カラムへ導入することを特徴とし、第2に急速加熱可能に為す一方、該中空管内にフューズドシリカ製で内側に固定相を設けた管を設け、該管内に分析対象成分を含む試料を流し、分析対象成分を固相抽出し、中空管の急速加熱により抽出成分を熱脱着させ、分析カラムへ導入することを特徴とし、第3に中空管内の急速加熱は、室温からの昇温が17℃/秒以上で200℃/秒以下であることを特徴とし、第4に中空管を分析カラムと同等の管にて形成すると共に、急速加熱可能な構成を施し、該中空管を分析カラムに連

【0011】

【発明の実施の形態】以下図に示す実施例により本発明を詳細に説明する。先ず、気体試料の導入について説明する。図1において、1は試料注入口、2はキャリアガス注入部で夫々六方バルブ3の連通孔31、35に連通してある。4は検量管で六方バルブ3の連通孔36、33に連通してある。32はガス試料排出口、連通孔34はマイクロトラップ5に連通してある。マイクロトラップ5は金属製又はフューズドシリカ製の管51で、分析カラムと同様に内径0.1mm~1.5mm、長さは1mm~300mmで、その内側に固相の捕集剤52を充填するか、内側面に液相の捕集剤52を塗布し、所謂マイクロトラップとしてある。これら捕集剤52はキャ

ピラリーカラム等の分析カラムよりも保持力が強いことが必要である。該マイクロトラップ5はキャピラリーカラムとして使用されるものを使用し得る。

【0012】6は電流制御装置で、電源7の供电回路中に直列に接続し、この供电回路には中空管53、電流検出素子8が直列接続してある。9は電流検出装置、10は電圧検出装置で抵抗値変換装置11に接続され、使用材料により特定される温度対応の抵抗値を演算する。

【0013】12は温度制御部としての温度変換装置で、抵抗値を温度値に変換し、次の電流値演算部13で電流値演算を行い、その演算結果を持って電流制御手段を作動させる。

【0014】中空管53の急速加熱は、温度設定部14で予め加熱温度入力操作を行い、電流値演算部13で電流値演算が行われる。演算結果は電流制御装置6を作動させ、電源7からは中空管53を設定温度に保つための電流が電極15、15より供給される。

【0015】中空管53の温度制御は、中空管53の電流と電圧を測定する電流検出装置9と電圧検出装置10により抵抗値変換装置11で抵抗値に変換され、温度変換装置12で温度値に変換を経てフィードバックされる。

【0016】尚、上記本発明の実施例では、制御回路のアナログ処理手段として説明したが、電流検出装置6が電圧検出装置10からのアナログ情報を夫々デジタル化し、これをCPU演算により処理する等の制御回路のデジタル化が可能であること勿論である。

【0017】16、16はアルミニウム等のヒートブロックで、電極15、15を接続してある。17は三方ジョイントで、一方はマイクロトラップ5に、他方は抵抗管18に、もう一方は二方電磁弁19を介してベント20に連結してある。21は一方を抵抗管18に連結した三方ジョイントで、他方は分析カラム22に又他方は二方電磁弁23を介してキャリアガス流路24に接続してある。25は検出器である。

【0018】マイクロトラップに充填する捕集剤については、従来使用されている活性炭、モレキュラーシーブ、ポーラスポリマー等が使用される。今回、内径0.53mmのフューズドシリカ管の内面にテナックスGRを5cm充填したマイクロトラップを作成し、マイクロトラップの成分濃縮について検証した。

【0019】マイクロトラップは、冷媒によるコールドトラップ効果を利用しない、分析カラムよりも保持力の強い固相を利用して成分をトラップするので、トラップ成分の導入時には急速加熱をしなければならない。何故なら、導入時の成分拡散を防ぐためには、マイクロトラップ内の成分を分析カラム内よりも早い速度で移動させる必要があるからである。このことは、クロマトグラフィーの熱力学的な観点から明らかで、保持比は温度と逆比例の関係にあるからである。実際にガスクロマトグラ

フィーでは温度20℃～30℃の増加で保持比を半分にすることが出来る。(クロマトグラフィー：分離のしくみと応用(丸善)津田孝雄p78)

【0020】更に、昇温速度と成分のカラム内移動については、(クロマトグラフィー：分離のしくみと応用(丸善)津田孝雄p94図7・8)に記載されている。この図によると、昇温速度を大きくしていくと、単位時間に分離してくる成分数は経過時間によらず一定になり、又、ピーク幅もどれもが一定になってくる。

【0021】図2は液体試料の導入装置の他実施例である。六方バルブ3の連通孔31と同32には液体試料注入口101と液体試料排出口102が連通し、連通孔35には洗浄溶媒注入口103、連通孔33、同36には図1と同様に検量管4が設置してある。連通孔34には第2六方バルブ30の連通孔305と連通してある。第2六方バルブ30の連通孔306には洗浄溶媒排出口318、連通孔303には抵抗管313を有するキャリアーガス排出管314を夫々連通してある。又、連通孔304には三方ジョイント315を介してマイクロトラップ5を連通してある。三方ジョイント315の一方に

は、二方電磁弁316を介してキャリアーガス注入口317を連通してある。マイクロトラップ5より検出器25に至る装置は図1と同じである。

【0022】マイクロトラップについてさらに詳述すると、通電発熱体からなる中空管53で、ステンレス、そ*

*の他の金属によって筒状に形成される。該中空管53は温度に対して抵抗値の変化(温度対電気抵抗特性)のあるものを使用するのが便である。マイクロトラップの急速昇温の程度は室温からの昇温が17℃/秒以上、200℃/秒以下がよい。中空管53内面に不活性処理を施すことは推奨される。例えば化学蒸着法によりシリコン薄膜を生成されることなどがある。該中空管53は、キャピラリーカラム等の管51を被覆乃至収納する如く構成して使用することもあるが、中空管53そのものに捕集剤52を設け、マイクロトラップとして使用することもある。即ち、管51と中空管53は別体として構成されるが、同体として構成されることもある。又、中空管53は高速昇温装置を構成する重要要素である。

【0023】通電発熱体を構成する中空管について更に説明すると、内径0.53mmのフューズドシリカ製の管51の内面にポーラスポリマー型の捕集剤52のTenax GRを設置し、これを電気抵抗の大きいステンレス管、フェライト系、マルテンサイト系、オーステナイト系の合金等、例えばAISI304、0.02C-12Cr-16Ni-0.57Nb液体化処理、0.27C-13.65Cr焼き入れ、SUS21-24、34、38、44等の中空管53内に収納し、両端をヒートブロック16、16に被覆して構成した。この中空管53の3種について数値比較表を表1に示す。

【表1】

	0.02C-12Cr-16Ni-0.57Nb 液体化処理	304型	0.27C-13.65Cr 焼き入れ
抵抗値比較			
0℃	95mΩ	69mΩ	55mΩ
100℃	100mΩ	77.5mΩ	69mΩ
200℃	104.5mΩ	85mΩ	71.5mΩ
300℃	109mΩ	92mΩ	80mΩ
抵抗変化率	46.6uΩ/℃	76.6uΩ/℃	83.3uΩ/℃
昇温電力比			
10℃	1.3V/13.8A	1.1V/16A	1.0V/18A
60℃	3.2V/33.7A	2.7V/39A	2.4V/44A
120℃	4.5V/47.6A	3.8V/55A	3.4V/62A

【0024】これにより例えば抵抗値が高いため少電源で加熱可能な0.02C-12Cr-16Ni-0.57Nbを選ぶか、温度に対する抵抗変化率が大きいため温度測定容易な0.27C-13.65Crを選ぶかその中間の304型を選ぶか所望により選定するのがよい。

【0025】次いで、その作動について説明する。マイクロトラップ5への気体試料の導入方法は、オンライン又はオフラインで行うことが可能である。気体試料は、試料注入口1より六方バルブ3を経て検量管4に集積さ

せる。六方バルブ3の切換によりキャリアーガスにより検量管4の試料をマイクロトラップ5に流す。マイクロトラップ5での気体試料中の分析対象成分の固相抽出は、気体試料を直接マイクロトラップ5へ導入し、分析対象成分を固相部分52でトラップする。

【0026】液体試料は、一定流量でマイクロトラップ5内を通過するように流量調整が行われる。液体試料がマイクロトラップ5を通過した後、固相52に残留している溶媒成分をキャリアーガスで追出し除去する。このとき、溶媒成分のみが気化する温度までマイクロトラッ

ブ5を加熱することも可能である。クリーニング操作の後、マイクロトラップ5を急速加熱により固相抽出した分析対象成分を急速加熱脱着させ、分析カラム21に導入する。

【0027】この際の動作を図2により詳述すると、

1. スタンバイモード

二方電磁弁316を開放し、二方電磁弁19及び23を閉じる。調圧されたキャリアーガスは、キャリアーガス注入口317より二方電磁弁316を経て供給され、三方ジョイント315、マイクロトラップ5、抵抗管18、分析カラム22、検出器25へと流れてバージする。

2. サンプル検量モード

液体試料注入口101より注入した液体試料が六方バルブ3の検量管4へ導入される。キャリアーガスの流れはスタンバイモードと同様。六方バルブ30には六方バルブ3を経て洗浄溶媒が供給される。

3. サンプリングモード

二方電磁弁316を閉じ、六方バルブ3を切り替え、二方電磁弁19、同23を開く。六方バルブ3と六方バルブ30を同時に切換え、洗浄溶媒により、検量管4内の液体試料が押し出され、六方バルブ30を通過し、マイクロトラップ5へ液体試料と洗浄溶媒が供給される。マイクロトラップ5内には、液体試料中の分析対象成分が濃縮されるが、それ以外の溶媒成分は、マイクロトラップ5を通過し、二方電磁弁19が存在するベント20から一定量で排出される。この時、マイクロトラップ5の*

分析条件

サンプル：標準ガス

マイクロトラップ：0.53mm I.D. フューズドシリカチューブ

Tenax GC 5cm充填

サンプリング時流量：10ml/分

トラップ温度：-10℃

マイクロトラップ加熱温度：300℃

分析カラム：Al₂O₃/KCl 0.32mm I.D×4m df=5μm

カラム内線速度：100cm/秒

オープン温度：70℃(2分)、10℃/分、200℃

図5は本実施例のクロマトグラムで、低沸点成分ピークのピーク巾が広がっておらず、導入時の試料バンドの拡

* 温度を上げ、分析対象以外の成分を効率よく排気することも可能である。

4. 溶媒バージモード

二方電磁弁316を開き、二方電磁弁23を閉じ、二方電磁弁19を開く。六方バルブ3と六方バルブ30を同時に元の位置に切り換える。マイクロトラップ5に存在する分析対象成分以外の溶媒成分のみを、キャリアーガス注入口317からのキャリアーガスによってバージし、二方電磁弁18が存在するベント20から一定流量で排出する。この時も、マイクロトラップ5の温度を上げ、分析対象以外の成分を効率よく排気することも可能である。

5. 分析モード

二方電磁弁316を開き、二方電磁弁18、23を閉じる。二方電磁弁316を介してキャリアーガスが流れ、マイクロトラップ5の急速昇温により、分析対象成分が分析カラムへと導入される。

6. マイクロトラップクリーニングモード

二方電磁弁316を閉じ、二方電磁弁18、23を開く。分析対象成分の導入後、マイクロトラップ5をクリーニングするモードであり、マイクロトラップ5はキャリアーガスによりクリーニングされ、キャリアーガス排出管314より排出される。分析モードよりもマイクロトラップ5の温度を高く設定するのがよい。

【0028】

【実施例】【実施例1】気体試料の実施例について説明する。

* がりが押さえられていることを示している。

【実施例2】液体試料の実施例について説明する。

分析条件

サンプル：水道水分析用23成分標準サンプル0.5ml

マイクロトラップ：0.53mm I.D. フューズドシリカチューブ

Tenax GC 1cm充填

液体試料流量：0.5ml/分

トラップ温度：室温

マイクロトラップ加熱温度：300℃

分析カラム：Aquatic 0.25mm I.D×10m df=1.0μm

カラム内線速度：120cm/秒

オープン温度：40℃(3分)、10℃/分、200℃

図6は本実施例のクロマトグラムで、低沸点成分ピークのピーク巾が広がっておらず、導入時の試料バンドの拡

がりが押さえられていることを示している。

【0029】分析条件

図7の分析条件

カラム温度：40℃（2分）、15℃/分、320℃

注入条件：PTV注入口昇温速度：40℃、16℃/分、350℃

カラム：NB-1、0.25mmID×10m df=1.5μm

カラム内平均速度：110cm/秒

図5の分析条件

カラム温度：70℃（2分）、10℃/分、200℃

注入条件：マイクロトラップ（Tenax GR）-10℃、100℃/秒、300℃

カラム：Al₂O₃/KCl、0.32mmID×10m df=5μm

カラム内平均速度：150cm/秒

PTV注入口では、カラム温度条件によって、比較的沸点の低い成分において、ピーク巾が広がることがある。

（図7図示）本クロマトグラムのC8ピーク巾は、C12ピーク巾の凡そ3倍である。然し、マイクロトラップによる試料導入では、ノルマルブタンピークと1.3-ブタジエンピーク巾は同等である。従って、比較的沸点の低い成分についてマイクロトラップによる試料導入は、サンプルバンド拡がりを抑えている。

【0030】

【発明の効果】以上述べたように本発明によれば、温度により電気抵抗の変化を有する金属製中空管内に固定相を設け、該金属製中空管に分析対象成分を含む試料を流し、分析対象成分を固相抽出し、該金属製中空管の急速加熱により抽出成分を熱脱着させ、分析カラムへ導入するので、分析対象成分を含んだ液体試料や気体試料を分析カラムと同等な径中の固相に濃縮することができ、固相抽出部分のディメンジョンを変えずに抽出成分を瞬間気化することができるので、分析カラム導入時の試料バンドの拡がりをなくすことができ、高速分析と高感度分析を同時に行うことができる。又、大量抽出による大量濃縮が可能であり、希薄成分の分析に効果がある。

【0031】又、温度により電気抵抗の変化を有する金属製中空管内に金属製又はフューズドシリカ製で内側に固定相を設けた管を設け、該管内に分析対象成分を含む試料を流し、分析対象成分を固相抽出し、金属製中空管の急速加熱により抽出成分を熱脱着させ、分析カラムへ導入するので、スタティックヘッドスペース法、ダイナミックヘッドスペース法、パーミアントラップ法など各種前処理法による分析対象成分を含む気体試料を流

し、分析カラムと同等なディメンジョンを有する固相中に濃縮することができ、固相抽出部分のディメンジョンを変えずに抽出成分を瞬間気化できるので、分析カラム導入時の試料バンドの拡がりをなくすことができ、高速分析と高感度分析を同時に行うことができる。又、請求項3によれば、プレカラムの急速加熱により、抽出成分を拡散させることなく瞬間的に気化させ、分析カラムに導入することが出来る。

【図面の簡単な説明】

10 【図1】本発明一実施例概略説明図

【図2】本発明他実施例概略説明図

【図3】同上加熱装置説明図

【図4】同上要部説明図

【図5】本発明実施例によるクロマトグラム

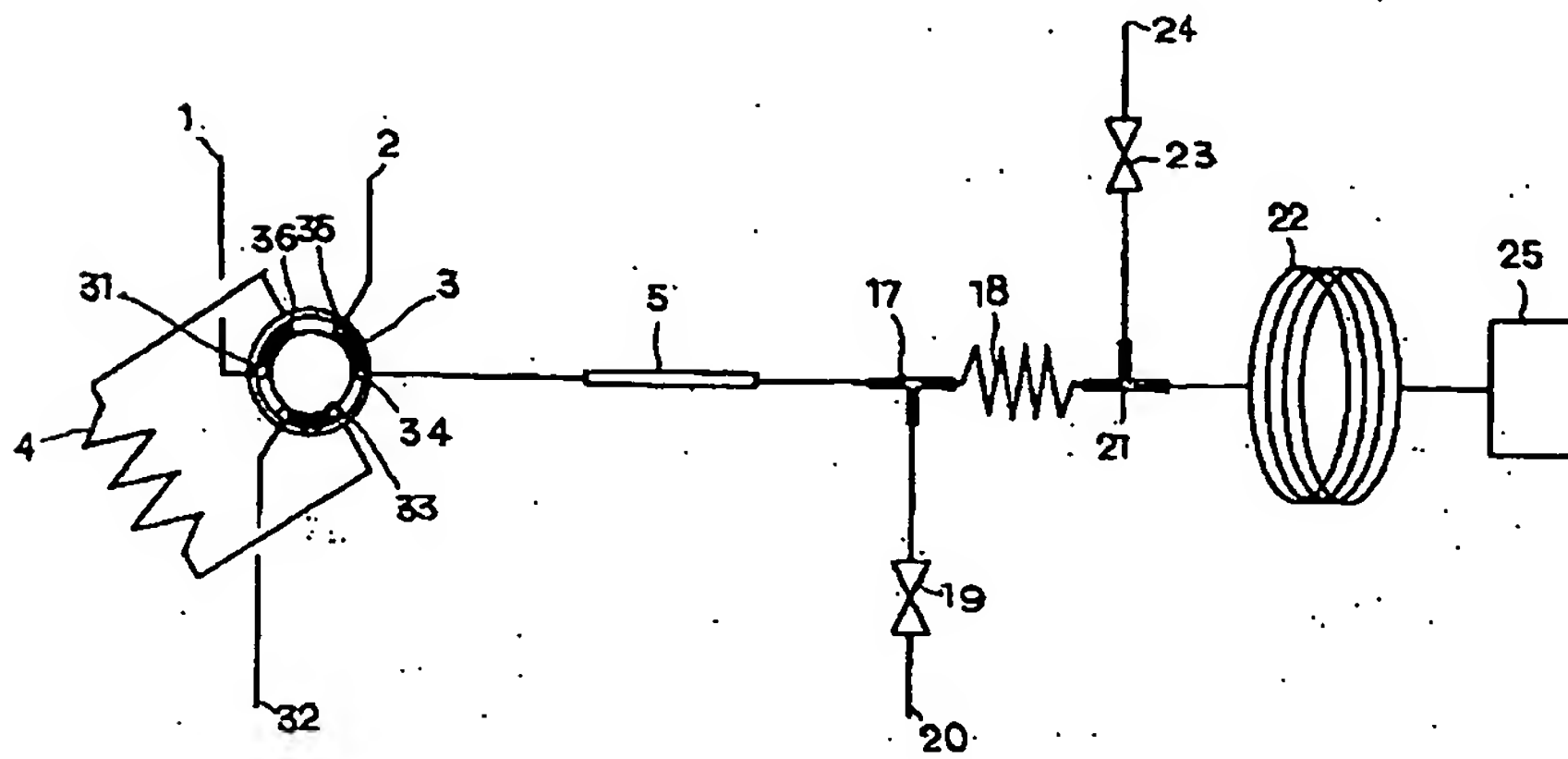
【図6】本発明他実施例によるクロマトグラム

【図7】PTV法による実施例のクロマトグラム

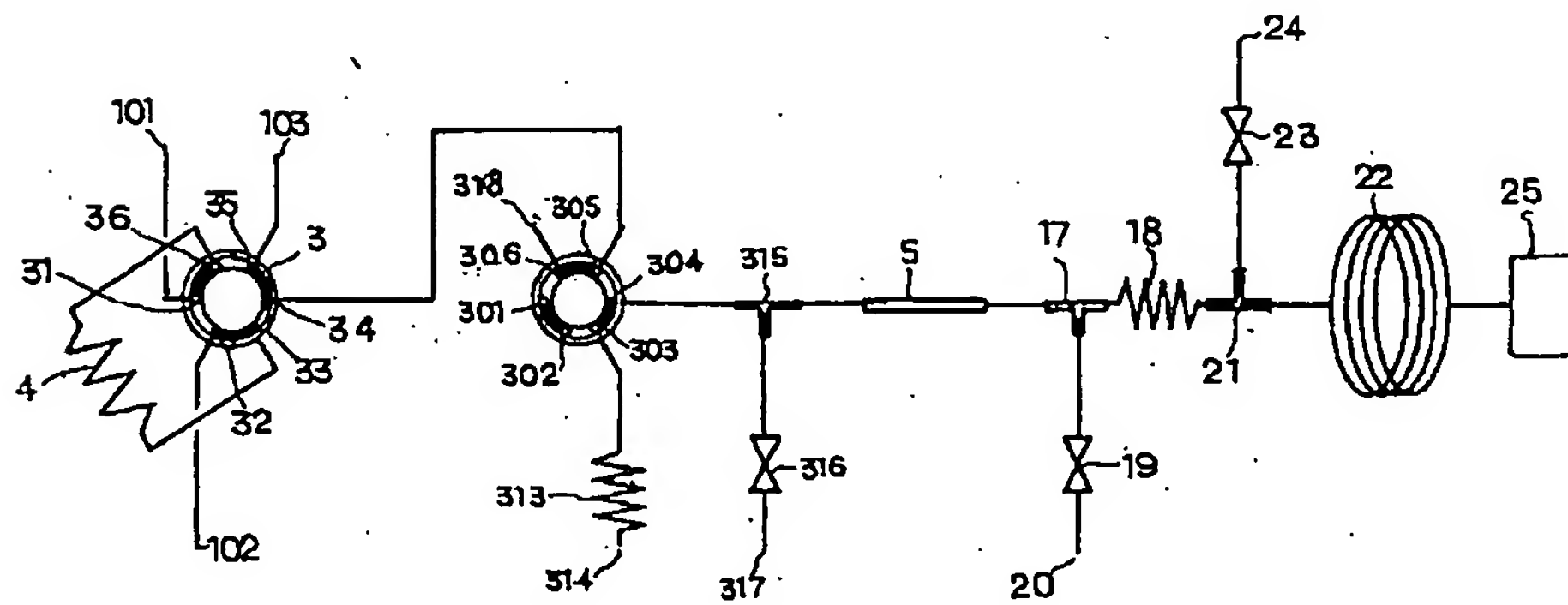
【符号の説明】

- 1 試料注入口
- 2 キャリヤーガス注入部
- 3 六方バルブ
- 4 検量管
- 5 マイクロトラップ
- 6 電流制御装置
- 7 電源
- 8 電流検出素子
- 9 電流検出装置
- 10 電圧検出装置
- 11 抵抗値変換装置
- 12 温度変換装置
- 13 電流値演算部
- 14 温度設定部
- 15 電極
- 16 ヒートブロック
- 17 三方ジョイント
- 18 抵抗管
- 19 二方電磁弁
- 20 ベント
- 21 三方ジョイント
- 22 分析カラム
- 23 二方電磁弁
- 24 キャリヤーガス流路
- 25 検出器
- 51 管
- 52 捕集剤
- 53 中空管

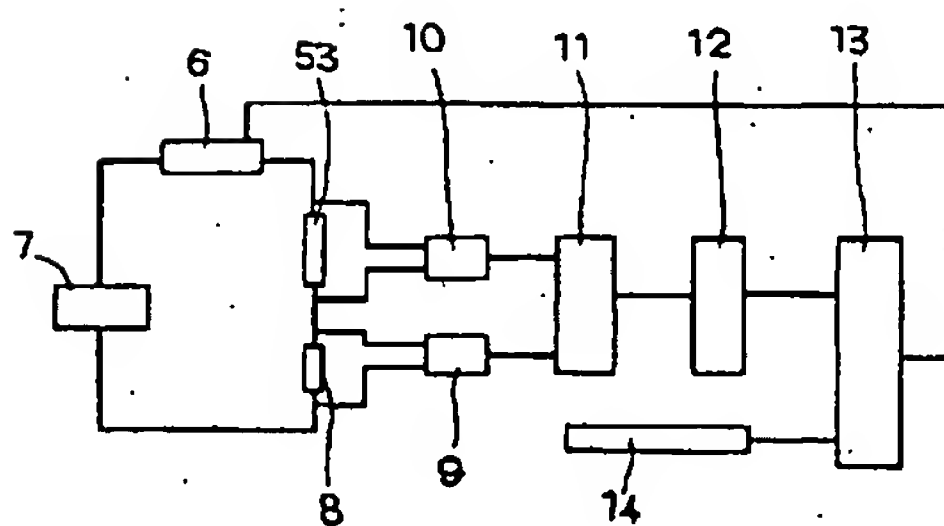
【図1】



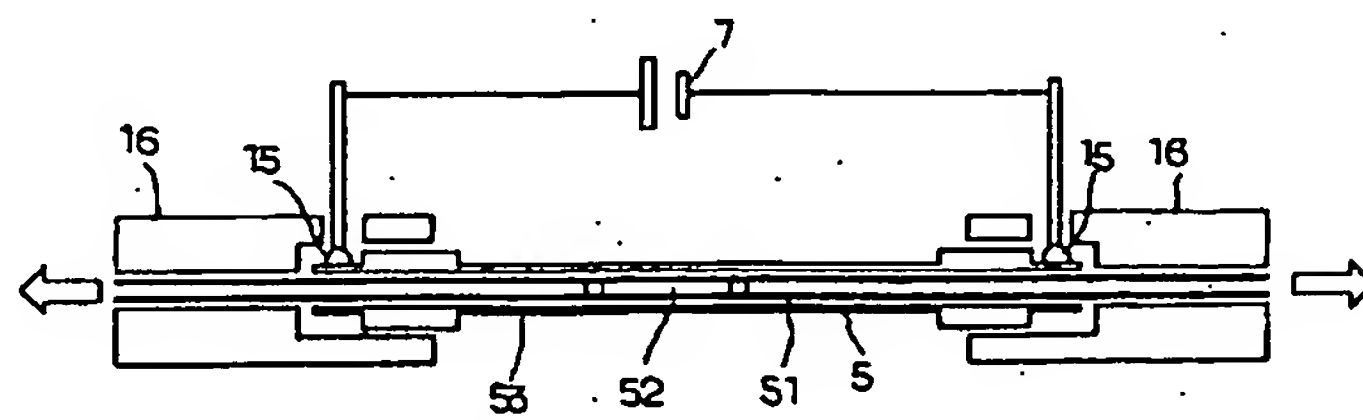
【図2】



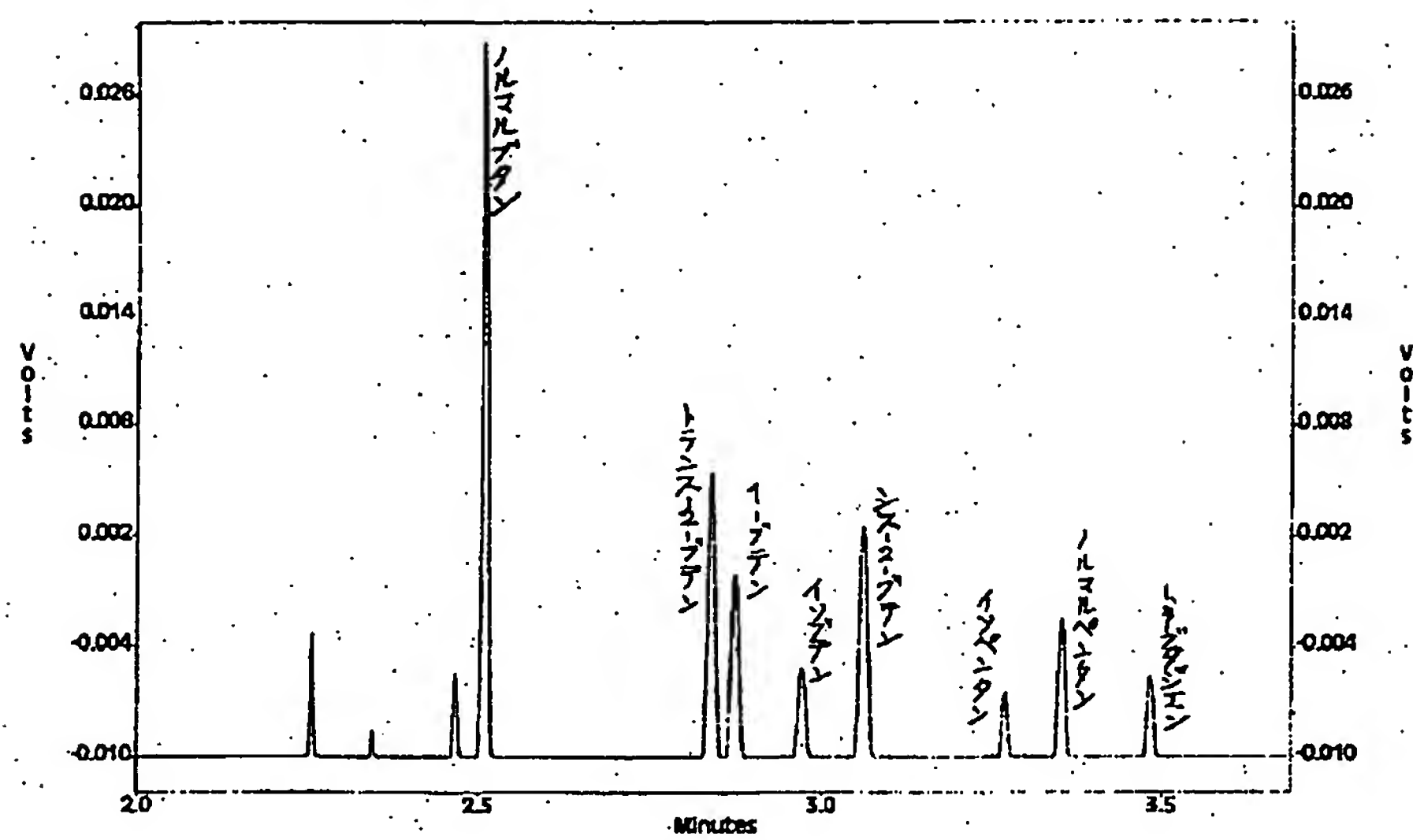
【図3】



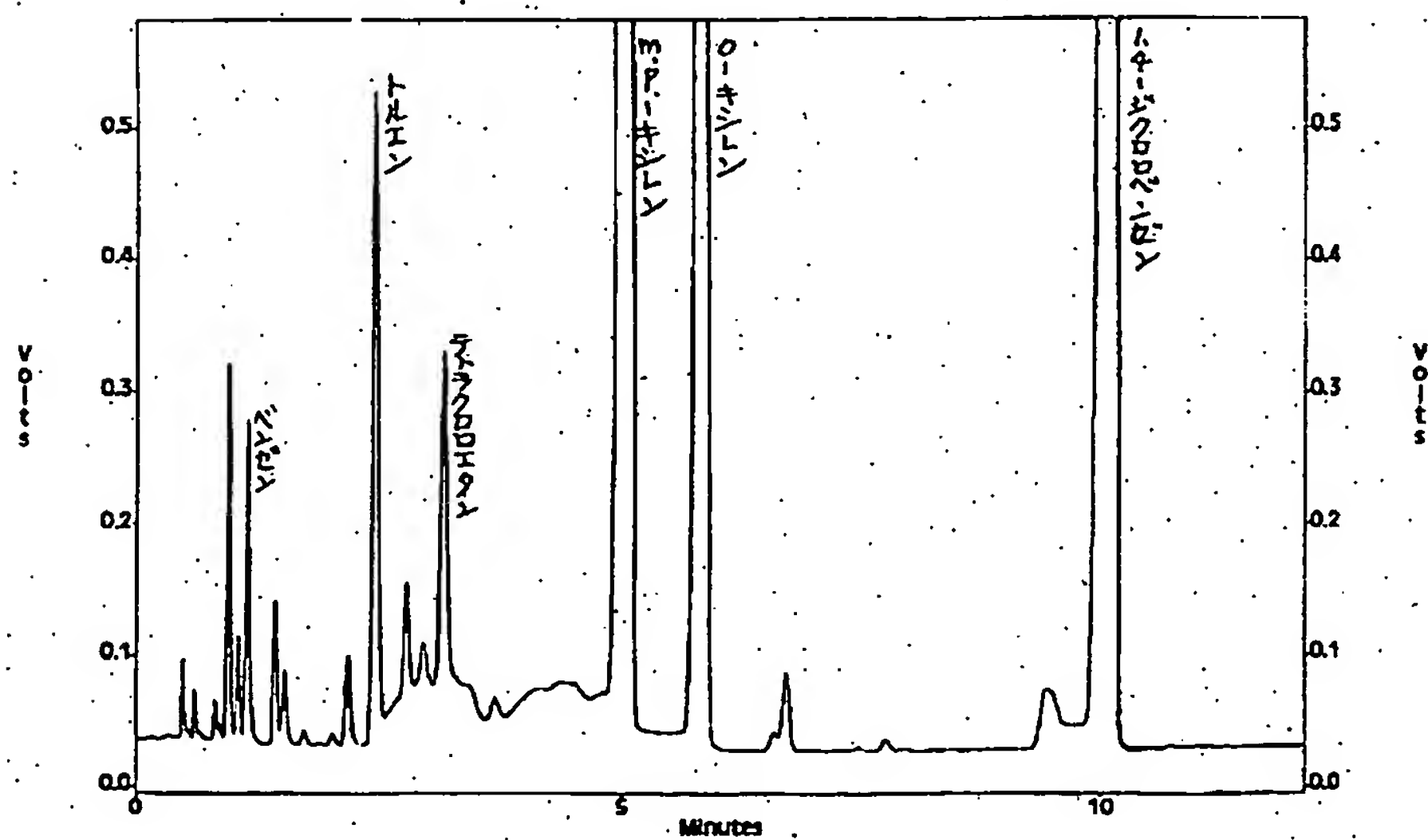
【図4】



【図5】



【図6】



(9)

特開平11-258220

【図7】

